



TITLE:

液体相関を記述する平均場方程式:
相関場形式の導入と鞍点近似(非平
衡複雑多体系ダイナミクスと統計)

AUTHOR(S):

古沢, 浩

CITATION:

古沢, 浩. 液体相関を記述する平均場方程式: 相関場形式の導入と鞍点
近似(非平衡複雑多体系ダイナミクスと統計). 物性研究 2007, 88(5): 727-
736

ISSUE DATE:

2007-08-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/110870>

RIGHT:

液体相関を記述する平均場方程式

— 相関場形式の導入と鞍点近似 —

高知工科大学 古沢 浩¹

近接した構成要素間の相関（近距離相関）を考慮した平均場方程式自体は、Poisson-Boltzmann 方程式の修正という形で従来より多数存在する。しかし修正の結果として、平均場近似が本来有する見通しの良さが失われてしまっている。そのため、クーロン系以外の系あるいは平均場近似が成立しないと考えられている強相関クーロン系の近距離相関を、適切に再現できる平均場方程式が存在するかどうかは不明である。そこで本稿では、相関場形式を導入しその鞍点近似として、液体系一般に成立する平均場方程式を導出する。これにより、系統的な方程式の改良だけでなく、剛体ポテンシャルを含む液体系への補助場モンテカルロ法の適用が可能となる。

1 はじめに： 構造ガラス研究との関連

まずはじめに、構造ガラス系において期待される本研究（相関場形式）の役割について、簡単に触れておきたい。示唆的な仕事を一つ挙げる。それは、Moore-Yeo らが 2006 年に示した相関場のレプリカ法による解析である [1]。彼らは、密度分布に関する 2 点相関関数の共役場 λ に着目し、その重なり合い指標 $q_{\alpha\beta} = \lambda_\alpha \lambda_\beta$ （添え字は属レプリカを表す）に関する汎関数積分を書き下した。その結果、磁場下でのイジング・スピングラスと等価な q -汎関数形を得た。さらに、この等価性を根拠に、構造ガラスには熱力学的ガラス転移が無いという立場に与している。

以上の Moore-Yeo による定式化には、液体相の近距離相関を考慮しない（該当論文の 2 ページから 3 ページを参照）などの粗い扱いが含まれている。しかし近似の粗さは措いてなお、刮目すべき点があると思われる。理由は以下の通りである：ちょうど 20 年前、Kirkpatrick らにより構造ガラスと p -spin・スピングラスとの対応関係が指摘された [2]。これを契機に、構造ガラスはスピングラス分野の理論家の耳目を集めることとなり、その結果、豊穡な物理が醸成され続けている [3]。Moore-Yeo の理論は、その記念碑的論文 [3] の出版以来 20 年ぶりに、スピングラス分野が提示した構造ガラス理論の新機軸である。従って、Moore-Yeo 論文をきっかけとした今後の新展開が予期されるのである。

本稿では、液体論分野において確立している近似式群を含むように、相関場の汎関数積分形式を構成する。このように、従来の場の理論では問題とならなかった空白の部分を整備することは、

¹E-mail: frusawa.hiroshi@kochi-tech.ac.jp

Moore-Yeo アプローチと液体論を融合する上で不可欠だと考える。またさらに、相関場形式をダイナミックス [4] へと拡張できれば、より大きな果実を構造ガラス分野にもたらすものと期待される。

次節以降では、相関場形式の格好の問題として強相関クーロン系の平均場方程式を取りあげ、その方程式の妥当性を議論する。相関場形式の概要は、この検討を通して説明される予定である。

2 相関場形式の概要

まず、なぜ相関場形式が必要かであるか (Why?) を強相関クーロン系の観点から述べる。その後、本形式の数式構造とバリエーション (What?) について記す。最後に、液体論の近似— 具体的には一般化 mean spherical approximation(MSA)—を鞍点近似として導出する際のキーポイント (How?) を説明する。尚、省略記法の定義や液体論用語は付録にまとめた。

2.1 Why?

最近、Poisson-Boltzmann 方程式をわずかに修正するだけで、強相関域のカウンターイオン分布を再現できることが示された [5]。以下では、相関場形式の導入が、この修正 Poisson-Boltzmann 方程式が抱える問題点を解決するのに有用であることを指摘する。

◆ 修正 Poisson-Boltzmann 方程式 [5]： 弱相関以外での成功

強相関域でも有効な修正 Poisson-Boltzmann 方程式 (MPB) は、あの WCA 理論²[6] の立役者の一人である John D. Weeks 等により見出された [5]。彼らは、WCA 理論の精神に則り、裸の相互作用ポテンシャル v を、

$$v = u_S + u_L \quad (1)$$

のように急峻な短距離斥力部 u_S とゆっくり変化する長距離部 u_L とに任意分割している。

その上で、以下のような議論を展開している。まず、本来の v 相互作用系と長距離寄与を落とした u_S 相互作用系の 2 点分布関数を、それぞれ g および g_S と置こう。さらに、 v 系の密度分布 $\{\rho\}$ を u_S 系が再現するように、外場を J から J_S へと変更する。このとき、2つの系それぞれの YBG hierarchy (BBGKY 階層の平衡版) を引き算すると

$$0 = \nabla J_S(\mathbf{r}) - \nabla J(\mathbf{r}) + \left\{ (g_S \nabla u_S - g \nabla v) \otimes \rho \right\}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

²1960 年代における液体論の発展と成熟の最終仕上げとして、70 年代前半に当該分野を席卷した。これにより、液体論の van der Waals パラダイム (or 剛体球パラダイム) がより強固となったと同時に、液体論の精密化が一層加速したように思われる。しかし近年、van der Waals 流体ではなく枯渇系に代表される energetic fluids[8] (剛体ポテンシャルではなく実効的相互作用が相を支配するというほどの意味) に広い関心が集まっており、液体論の再理解 (or 大衆化) が進むと予想される。

が得られる [7]。ここまでは、厳密な表現である。Weeks らはさらに、

$$\begin{aligned} g_S(\mathbf{r}) &= g(\mathbf{r}) = 1 \\ \rho(\mathbf{r}) &= \rho_0 \exp(-\beta J_S(\mathbf{r})) \end{aligned} \quad (3)$$

という平均場近似を課している (ρ_0 : 外場ゼロの平均密度、 $\beta = 1/k_B T$)。その結果、 $\nabla u_S - \nabla v = -\nabla u_L$ に注意すると、平均場方程式として

$$\boxed{\text{MPB} \quad J_S(\mathbf{r}) = J(\mathbf{r}) + \left(u_L \otimes \rho_0 e^{-\beta J_S} \right)(\mathbf{r})} \quad (4)$$

が得られる。ここで、相互作用ポテンシャルの添え字が L であることに注意したい。また、 J は固定電荷によるクーロンポテンシャルと等しいとする。このとき、式 (4) における短距離カットオフ相互作用 u_L を裸の相互作用 v に戻すと、上式は従来の Poisson-Boltzmann 方程式に帰着することが確認できる。

Weeks らは、特に、短距離部分をカットオフしたクーロン相互作用 u_L として

$$\beta u_L(r) = \frac{\Gamma}{r} \text{erf}(r) \quad (5)$$

を採用している [5]。ここで、 Γ は無次元化した結合定数、 r はカットオフ長で規格化された距離を表わしている。また u_L は、カットオフ長スケールの大きさを有し、その中で荷電分布が $\sim \exp(-r^2)$ のようなガウス分布した荷電球のクーロンポテンシャルに相当している。因みに、荷電分布が均一な荷電球のクーロンポテンシャルは、soft-MSA (MSA のソフトコア拡張版、後述) の直接相関関数と同様な振る舞いをする事が知られている [9]。すなわち、式 (5) の u_L は、直接相関関数の soft-MSA 解と関係していることが予想される。

MPB は、驚くべきことに、カットオフ長の選択を相関強度に応じて適切に変更することにより、弱相関から強相関極限に至る全ての相互作用強度領域 (or 全ての Γ) で適用が可能である。すなわち、あらゆる相関強度の MPB 解が、荷電板付近のカウンターイオン分布に関して、モンテカルロ・シミュレーションの結果と一致する。最近、MPB 以外にも、強相関域に拡張するための平均場方程式の修正が幾つか行われている [10]。しかし、理論構成がいずれも複雑であり、「裸の相互作用を短距離カットオフ相互作用に置換するだけ」という MPB の単純な修正とは対照的である。

◆ 修正 Poisson-Boltzmann 方程式の問題点

ただし MPB には、依然として、

- 短距離カットオフ相互作用 u_L の設定に根拠ないし基準はあるのか？

という疑問点が未解決のまま残っている。そして、もしこの問題を克服できるのならば、上述のような他の強相関理論には無い単純さを有する MPB は、強相関クーロン系における標準理論の地位を獲得できるものと期待される。そこで本稿では、相関場形式を用いて相互作用場を変動量として扱うことにより、平均場方程式中の相互作用ポテンシャルを、裸の相互作用から他のものへと自然に置き換える方法を提案する。

2.2 What?

◆ 相関場の汎関数積分表式

液体論で中心的役割を果たす物理量の動径分布関数 $g(r)$ と関連付けられる瞬時値 $\hat{G}(r)$ は、瞬時密度場 $\{\hat{\rho}\}$ を用いて、

$$\hat{G}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \int_{\mathbf{r}'} \hat{\rho}(\mathbf{r} + \mathbf{r}') \hat{\rho}(\mathbf{r}') - \delta(\mathbf{r}) \quad (6)$$

と平均操作 $\langle \rangle$ を除いた形で書ける。動径分布関数 g との対応関係は、附録記載の g 定義式と上式を比較することで確認されたい。この瞬時相関関数 \hat{G} を変動場として分配関数に導入するために、

$$1 = \int_p \prod_{\{\mathbf{r}\}} \delta[p(\mathbf{r}) - \hat{G}(\mathbf{r})] = \int_{p,\lambda} \exp\left(\frac{i\lambda}{2} \cdot (p - \hat{G})\right) \quad (7)$$

という恒等式を利用する。ここで、「はじめに」の冒頭で述べた共役場 λ が出現していることに注意したい。上式 (7) を用いると、外場 J 下での v 相互作用系のグランドポテンシャル $\Omega_J\{\beta v\}$ は、

$$e^{-\Omega_J\{\beta v\}} = \int_{p,\lambda} \exp\left(-\frac{p}{2} \cdot (\beta v - i\lambda) - \Omega_J\{i\lambda\}\right) \quad (8)$$

と表わされる。このように、**熱力学量を相関場である p, λ などの汎関数積分であらわすことを本稿では相関場形式と呼んでいる。**

以下では、相関場形式の3バリエーションを示す。

◆ 2変数形式と従来の相関場汎関数の関係

2変数のまま新しい場を導入しないで、 λ に関する鞍点近似を行うと、ある与えられた p の下でのグランドポテンシャル $\omega\{p\}$ (すなわち、グランドポテンシャルの p -汎関数) は、

$$\begin{aligned} \omega\{p; i\lambda^*\} &= \frac{p}{2} \cdot \beta v + \Omega_J\{-\lambda^*\} - \frac{p}{2} \cdot (-\lambda^*) \\ \frac{p}{2} &= \left. \frac{\delta \Omega_J}{\delta(i\lambda)} \right|_{\lambda=i\lambda^*} \end{aligned} \quad (9)$$

と書ける。ここで1行目の最後の2項は、グランドポテンシャルの second Legendre 変換に相当しており、既に液体論分野で詳しく計算されているエントロピー項に等しい [11]。従って、2変数形式を場の理論的に再構成する意義は少ないと思われる。

◆ 2通りの3変数形式

そこで、Hubbard-Stratonovich (HS) 変換を利用して、更にポテンシャル場を導入する。何に対して HS 変換を施すかで、2通りの選択肢がある。

< v-形式 > 一つは、裸の相互作用項を式 (8) のように p -場であらわすのではなく、HS 変換するバージョン (v -形式) である。このとき、 v -形式に対するポテンシャル場 $\{\phi\}$ に関する鞍点

方程式は、

$$\phi^*(\mathbf{r}) = J(\mathbf{r}) + \left(v \otimes \langle \hat{\rho} \rangle_{\phi^*, \lambda} \right) (\mathbf{r}) \quad (10)$$

と書ける。ここで平均密度 $\langle \hat{\rho} \rangle_{\phi^*, \lambda}$ は、外場 ϕ^* 下での λ 相互作用系の平均値を表している。上式は、変数である相互作用ポテンシャル λ の選び方により、様々な修正 PB 方程式が得られることを示唆している。すなわち、従来用いられてきた「クーロン相互作用自身による近距離相関を記述できるように修正された Poisson-Boltzmann 方程式群 [10, 12]³」の指導原理構築が、本形式の導入により可能になるものと期待される。しかし本稿では、これ以上、 v -形式には立ち入らないこととする。

< λ -形式 > もう一つは、 λ 項の HS 変換を通して得られる λ -形式である。このとき導入されたポテンシャル場を $\{\psi\}$ と置くと、 λ -形式は

$$\begin{aligned} e^{-\Omega_J\{\beta v\}} &= \int_{p, \lambda, \psi} \exp(-\omega\{p; \lambda; \psi\}) \\ \omega\{p; \lambda; \psi\} &= \frac{p}{2} \cdot (\beta v - i\lambda) + \frac{1}{2} \langle \psi + J | (i\lambda)^{-1} | \psi + J \rangle + \Omega_{-i\psi}\{0\} \end{aligned} \quad (11)$$

と書ける。2 行目の最終項は、外場 $-i\psi$ 下での自由粒子系のグランドポテンシャルを表している。これより、ポテンシャル場 ψ に関する鞍点方程式は、 λ を後述する実数の鞍点解 $i\lambda = -\lambda^*$ に置き換えた上で、

$$\boxed{\text{Ours} \quad \beta \psi^*(\mathbf{r}) = \beta J(\mathbf{r}) + \left(-\lambda^* \otimes \rho_0 e^{-\beta \psi^*} \right) (\mathbf{r})} \quad (12)$$

と書ける。上式は、MPB 式 (4) と類似している：式 (4) において v が u_L に置き換わっているのに対応して、式 (12) では裸の相互作用 βv が $-\lambda^*$ へと自然にに入れ替わっているのである。

残るは、「 λ^* をどのようにして直接相関関数の soft-MSA 解と関連付けるか？」という問題である。次節でこの問題に取り組む。

2.3 How?

前節では式 (7) により p -場を相関場として導入したが、以下で見る通り、有効に機能しない。そこで、物理的に実現不可能な相関場を考慮しないで済むように、 p -場を変数変換する。これにより、 λ^* の近似解が得られることとなる。

◆ 変数変換の必要性

λ に関する鞍点条件下で p -場に関する鞍点方程式を立てると、

$$\left. \frac{\delta \omega}{\delta p} \right|_{p^*; -\lambda^*; \psi} = \beta v + \lambda^* = 0 \quad (13)$$

³わかりにくい表現なので、具体例を述べる。例えば、更に剛体ポテンシャルによる近距離相関を Poisson-Boltzmann (PB) 方程式に組み込むことは、密度汎関数理論を用いて明確に定式化できる。ここで問題しているのは、クーロン相互作用自身による相関を PB 方程式に組み入れるというアクロバットな試み [10, 12] である。

となり、自明解しか与えない。これでは、せつかく相関場を導入した意味がない。 p -場の変数変換が必要と思われる。

◆ 変数選択の基準

自明解しか与えない p -場は、何か問題点を含んでいるのだろうか？ 一つには、変数範囲が広すぎるという点がある。すなわち、瞬時相関場は $\hat{G} \geq 0$ を満たすべきであるのに、 p -場は負値を許している。従って、もしより適切な変数があるとすれば、それは、 \hat{G} の正值性を保証しているはずである。言い換えると、

$$1 = \int_w \left| \det \frac{\delta f(w)}{\delta w} \right| \prod_{\{\mathbf{r}\}} \delta [f(w) - \hat{G}(\mathbf{r})] \quad (14)$$

という恒等式を通して新変数 w -場を導入する際に、

$$f(w) \geq 0 \quad (15)$$

が自明であることが望ましい。さらに簡単のため、 \det の絶対値符号がとれるように

$$\frac{\delta f(w)}{\delta w} \geq 0 \quad (16)$$

という正值性が自明であると、なおのこと良い。

◆ 適切な変数の選択

条件 (15) を満たすだけなら、幾つもの選択肢がある。しかし、さらに条件 (16) を満たすことが要求されると、大分絞られてくる⁴。例えば、 $f(w)$ の最も単純なものとしては

$$f(w) = p = e^w \quad (17)$$

がある。本稿では、これを w -場として採用する。

◆ 鞍点近似

式 (17) の変数設定の下で λ および w の鞍点近似を行うと、ガウス補正項 (one-loop 寄与) も含めて相殺された結果として、

Ours $h^*(\mathbf{r}) = \lambda^*(\mathbf{r}) + \rho_0 (\lambda^* \otimes h^*)(\mathbf{r}), \quad g^* \cdot (\beta v + \lambda^*) = 0$

(18)

が得られる。ここで $e^{w^*} = \rho_0 g^* = \rho_0 (h^* + 1)$ と置いた。また簡単のため $J = 0$ の場合について書き下している。そして、これらの Ours と太字で記された囲み式 (12), (18) が、本稿の主要結果

⁴ $f(w) = p = w^n$ (n は偶数) は、条件 (15) は満たすが (16) を満たさない。

である。式 (18) における左式と右式は、それぞれ、Orstein-Zernike 方程式 (付録参照) と一般化 MSA[13] に等しい式となっている。

因みに、式 (5) の後で述べた soft-MSA⁵[14] は、直接相関関数 c と動径分布関数 g について、

$$\begin{aligned} c(\mathbf{r}) &= -\beta v(\mathbf{r}) & |\mathbf{r}| \geq 1 \\ \lim_{r \rightarrow +1} g(\mathbf{r}) &= \lim_{r \rightarrow -1} g(\mathbf{r}) = 0 \end{aligned} \quad (19)$$

という条件を課しており、一般化 MSA に包含されている。

従って上記の結果は、「平均場方程式 (12) において、裸の相互作用 βv の代わりに置くべき実効的相互作用 $i\lambda = -\lambda^*$ は、一般化 MSA 解としての直接相関関数に等しい」ということが、ad hoc ではなく鞍点近似の帰結として自然に導かれたことを示している。そして、式 (5) の後で触れたように、MPB の u_L が直接相関関数と同様の振る舞いをするを考えると、平均場方程式の連立 (12), (18) は、「Why?」節の最後で述べた MPB の抱える疑問—「短距離カットオフ相互作用の設定に根拠ないし基準はあるのか?」—への解答となっていることがわかる。すなわち、MPB における短距離カットオフ相互作用 u_L として直接相関関数を採用すべし、という要請を鞍点近似の結果として課することができるのである。

以上の通り、液体論的摂動展開を利用せずに、従来の液体論と相性のよい枠組みを作るためには、液体系固有の工夫 (式 (17) のような w -場設定) が必要なことがわかる。

3 まとめと展望

まず、コロイド・スピングラス・液体論分野から見たときに、本研究が有するユニークではない点を確認しておきたい。その上で、新奇性を指摘する。最後に、補助場モンテカルロ法への応用可能性についてコメントする。

◆ 従来研究との関連

既述の通り、液体相関を考慮するように修正された平均場方程式は、Poisson-Boltzmann 方程式の修正という形で数多く存在し、少なくともクーロン系では新しくない。

また、密度場 $\{\rho\}$ とスピン変数とを対応付けるとわかるように、瞬時相関場 $\{\hat{G}\}$ はスピングラスにおけるオーバーラップ関数 q と類似しているように見える⁶。しかも、 q -場の汎関数積分導入は、スピングラス教科書の第 1 章に記されている基本事項である [15]。従って、液体系における相関場の汎関数積分を書き下すことは、その方針自体に目新しさがあるわけではない。

さらに、前述の通り、液体系における相関場汎関数については、Mayer 関数を用いたダイアグラム展開により、既に詳しく計算されている [11]。また、ガウス近似と同形式を有する汎関数形の停留条件が Orstein-Zernike 方程式を与えることについても、既に指摘されている [13, 16]。

⁵通常の MSA とは異なり、相関関数の連続性が考慮されている。

⁶再度の注意：冒頭で述べた Moore-Yeo アプローチ [1] は、このようなお決まりの対応関係を採用せずに、瞬時相関場同志のハイパー相関関数 (or 4 点相関関数) を q -場と関連付けようという試みである。

◆ 本研究の新奇性

では、本研究は液体論に何らかの進歩をもたらしたのだろうか？ 強相関クーロン系の文脈における本研究の重要性は明白である： 本定式化の結果、強相関域で有効な平均場方程式「MPB」が基礎付けられ、さらに場の理論的改良法が示されることとなった。従って以下では、より一般的な観点からの新奇性を2つ指摘する：

- **一般化 MSA の再導出：** 従来、汎関数形から再導出できるのは HNC 近似のみであった。HNC 近似は、高次ダイアグラムを系統的に落とした汎関数の停留解として与えることができる [11]。しかし、Percus-Yevick (PY) 近似や MSA は従来、そのようなダイアグラム展開としての系統性を欠いていた。従って、鞍点近似による再導出は、MSA に関連した議論が含んでいた曖昧さ [13, 14, 16] を除去することとなる。さらにガウス近似を超えることで、一般化 MSA の改良版が導かれるものと期待される。
- **クーロン系以外への適用：** 平均場方程式 (12), (18) がクーロン系以外にも適用できることを明示した点に意義がある。例えば、直接相関関数に関する MSA 解の1つ—PY 解—を用いれば、剛体球系においてすら本方程式のような連続場による平均場方程式を利用できる。尚、本稿で得られた平均場方程式は、一様系において、1次元剛体円系での成功が実証されている動的密度汎関数法 [17] の定常解に一致することも指摘しておきたい。

◆ 展望： 補助場モンテカルロ法への応用

ここでいう補助場とは、本稿でいうところの HS 変換を通じて導入されたポテンシャル場に相当している。この HS マッピングにより、 v 相互作用系がポテンシャル場下での自由粒子系に移行することとなる。補助場モンテカルロ法 (MC) とは、そのような自由粒子系を鞍点近似解の周りでモンテカルロ・シミュレーションする方法であり、従来の MC では多大な収束時間が必要な高密度の強相関系で有効であると期待されている。

元来、電子多体系で頻用されてきた本方法は、最近、ガウスコア系や湯川系などの古典流体系においても成功を収めており、結晶化の条件付近において、分子動力学法 (MD) と同様な結果を与えることが示されている [18]。しかし従来の鞍点方程式は、裸の相互作用 v で表わされているので、ハードコアを含む系へは適用できない。一方、本稿で導出された平均場方程式 (12), (18) を用いれば、上述の通り、剛体球系でも鞍点解を求めることができるので、補助場モンテカルロ法の適用が可能である。

得られた剛体球系の補助場 MC の結果と MD の結果との比較は興味深い。なぜなら、もしこの2つの結果が一致するのならば、ハードコアを有する液体系における、場の理論的シミュレーションの道が拓かれるからである。

4 付録

◆ 積分の略記法

見通しを良くするため、位置ベクトル積分を内積・テンソル積・ブラケットを用いて表している：

- $\int d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) g(\mathbf{r}) \equiv f \cdot g$
- $\int d\mathbf{r}' f(\mathbf{r} - \mathbf{r}') g(\mathbf{r}') \equiv (f \otimes g)(\mathbf{r})$
- $\int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') \equiv \langle \rho | v | \rho \rangle$

さらに以下のような略記も行っている：

- 位置座標積分の場合： $\int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' = \int_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'}$
- 汎関数積分の場合： $\int Dp \int D\lambda = \int_{p, \lambda}$

◆ 液体論の用語集 [6]

- 動径分布関数 $g(\mathbf{r})$, 全相関関数 $h(\mathbf{r})$ ： 外場なしの場合、

$$\rho_0 g(\mathbf{r}) = \frac{1}{N} \int_{\mathbf{r}'} \langle \hat{\rho}(\mathbf{r} + \mathbf{r}') \hat{\rho}(\mathbf{r}') \rangle - \delta(\mathbf{r}) \quad (20)$$

となる。また h は、外場あるなしに関係なく、 $h = g - 1$ と定義される。剛体球内などの完全排除ゾーンでは $g = 0$ である。従って、 $g \geq 0$ あるいは $h \geq -1$ という下限値を有する。

- Orsteing-Zernike 方程式, 直接相関関数 $c(\mathbf{r})$ ： Orstein-Zernike 方程式

$h(\mathbf{r}) = c(\mathbf{r}) + (c \otimes h)(\mathbf{r})$ によって直接相関関数 c が定義される。

- 近似1・HNC(hypernetted-chain) 近似： 直接相関関数 c と全相関関数 h の間には、

$g = \exp(-\beta v + h - c + B)$ という厳密な関係式が成り立つ。ここで B は、ブリッジダイアグラムと呼ばれる高次ダイアグラムを表す。HNC 近似とは、 B 項を無視して $g = \exp(-\beta v + h - c)$ と置いた近似のことである。すなわち3節で触れたとおり、液体論的摂動展開の観点から言うと HNC は系統性のある近似である。実際、長距離相関を良く再現することがわかっている。しかし、急峻なポテンシャルによる近距離相関については、次に述べる MSA が優っていることが経験的に知られている。そのため、HNC 近似と MSA のハイブリッド版 (HMSA) [19] は、ポピュラーな近似の一つとなっている。

- 近似2・MSA(mean spherical approximation)： 式 (19) の第2行目において

$\lim_{r \rightarrow +1} g^* = 0$ の条件を省いたものである。ハードコア・クーロン系で従来よく用いられてきた。MSA の剛体球版が PY 近似である。PY 近似は、HNC 近似との対応関係が単純で、HNC の線形化近似 $g = \exp(-\beta v)(1 + h - c)$ となっている。直接相関関数の PY 解は、コア外ではゼロ、コア内では $c(r) = -a - br - cr^3$ (a, b, c は体積分率で決まる定数) である。すなわち、裸の相互作用とは異なり、ハードコア内においても直接相関関数は有限値を取る。

参考文献

- [1] M. A. Moore and J. Yeo, Phys. Rev. Lett. **96** (2006), 095701.
- [2] T. R. Kirkpatrick and D. Thirumalai, Phys. Rev. Lett. **58** (1987), 2091.
- [3] 少し古いが例えば : J.-P. Bouchaud, L. F. Cugliandolo, J. Kurchan and M. Mézard, in "Recent progress in random magnets", A.P. Young ed., (World Scientific, Singapore, 1997), or cond-mat/9702070.
- [4] スピングラスの場合 : G. Biroli, J. Phys. A **32** (1999), 8365.
- [5] Y.-G. Chen and J. D. Weeks, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **103** (2006), 7560; J. M. Rodgers, C. Kaur, Y.-G. Chen and J. D. Weeks, Phys. Rev. Lett. **97** (2006), 097801.
- [6] J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids* (Academic Press, London, 1986).
- [7] J. D. Weeks, K. Katsov, and K. Vollmayr, Phys. Rev. Lett. **81** (1998), 4400.
- [8] A. A. Louis, Phil. Trans. Roy. Soc. A **359** (2001), 939.
- [9] Y. Rosenfeld and W. M. Gelbart, J. Chem. Phys. **81** (1984), 4574; Y. Rosenfeld and L. Blum, *ibid.* **85** (1986), 1556.
- [10] Y. Burak and D. Andelman, Phys. Rev. E **70** (2004), 016102; C. D. Santangelo, Phys. Rev. E **73** (2006), 041512.
- [11] K. Okumura, J. Math. Phys. **39** (1998), 2077, and references therein.
- [12] 最新の結果 : L. B. Bhuiyan and C. W. Outhwaite, Cond. Mat. Phys. **8** (2005), 287.
- [13] Y. Rosenfeld and N. W. Ashcroft, Phys. Rev. A **20** (1979), 2162.
- [14] Y. Rosenfeld, J. Stat. Phys. **37** (1984), 215.
- [15] M. Mézard, G. Parisi and M. A. Virasoro, *Spin Glass Theory and Beyond* (World Scientific, Singapore, 1987).
- [16] G. Pastore, O. Akinlade, F. Matthews and A. Badir Khan, Phys. Rev. E **57** (1998), 460.
- [17] U. M. B. Marconi and P. Tarazona, J. Chem. Phys. **110** (1999), 8032.
- [18] S. A. Baeurle, Phys. Rev. Lett. **89** (2002), 080602; S. A. Baeurle, M. Charlot and E. A. Nogovitsin, Phys. Rev. E **75** (2007), 011804.
- [19] G. Zerah and J.-P. Hansen, J. Chem. Phys. **84** (1986), 2336.